

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

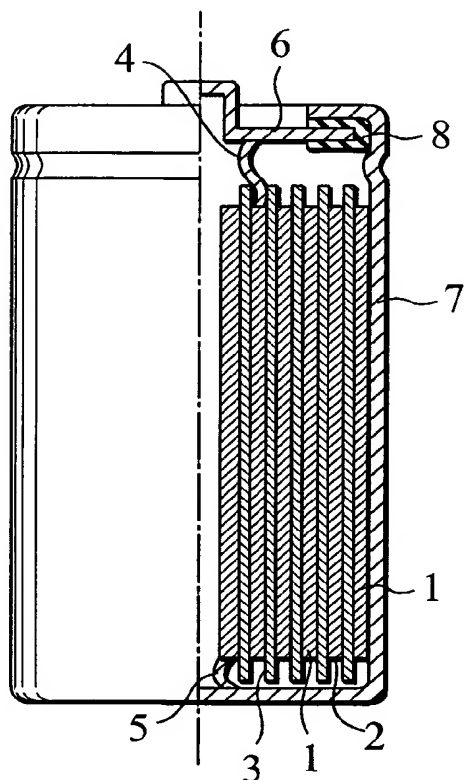
(10) 国際公開番号  
WO 2005/069410 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/02, 10/40, 4/58 (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000301
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 16 日 (16.01.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石井 義人 (ISHII, Yoshito) [JP/JP]. 須田 聡一郎 (SUDA, Souichirou) [JP/JP]. 西田 達也 (NISHIDA, Tatsuya) [JP/JP].
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

/ 続葉有 /

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池



(57) Abstract: A negative electrode of a lithium secondary battery having a mixture layer containing graphite particles and an organic binder on a current collector, wherein the diffraction intensity ratio (002)/(110) of the mixture layer measured by X-ray diffraction is not higher than 500, and a lithium secondary battery having that negative electrode and a positive electrode containing a lithium compound. Since the quick charge/discharge characteristics and the cycle characteristics do not deteriorate significantly when the negative electrode density of the lithium secondary battery is increased, a high-capacity lithium secondary battery having an enhanced energy density per volume of secondary battery can be provided.

(57) 要約: 集電体上に黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有するリチウム二次電池用負極であって、該混合物層のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が500以下であるリチウム二次電池用負極、及びこのリチウム二次電池用負極とリチウム化合物とを含む正極を有してなるリチウム二次電池。これにより、リチウム二次電池の負極密度を高くした時に急速充放電特性及びサイクル特性に低下が少ないため、二次電池の体積当りのエネルギー密度が向上した高容量のリチウム二次電池を提供できる。

WO 2005/069410 A1



MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 補正書・説明書

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

## 5 技術分野

本発明は、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、高容量でかつ急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池とそれを得るための負極に関する。

## 背景技術

従来のリチウム二次電池の負極は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子、メソフェーズカーボンを黒鉛化した球状黒鉛などがある。これらの黒鉛粒子は有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥して、リチウム二次電池用負極として使用されている。

例えば、日本特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内容短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛は、C軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きいいわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。鱗状黒鉛は、アスペクト比が大きいために、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したとき

に、鱗状黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、充放電容量や急速充放電特性が低下しやすいばかりでなく、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するC軸方向の膨張・収縮により電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、負極密度を $1.45 \text{ g/cm}^3$ 以上にする

5 すると、負極黒鉛にリチウムが吸蔵・放出されにくくなり、急速充放電特性、負極の重量当りの放電容量、サイクル特性が低下する問題がある。

一方、リチウム二次電池は、負極密度を高くすることで、体積当りのエネルギー密度を大きくさせることが期待できる。そこで

10 リチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を向上させるために、負極密度を高くした時に急速充放電特性及びサイクル特性に低下が少ない負極が要求されている。

本発明は、上記問題点に鑑み、急速充放電特性、サイクル特性

15 に優れたリチウム二次電池に好適な負極を提供し、さらに高容量リチウム二次電池に好適な負極を提供するものである。

## 発明の開示

(1) 本発明は、集電体上に黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有するリチウム二次電池用負極であって、該混合物層のX線回折で測定される回折強度比 $(002)/(110)$ が500以下であるリチウム二次電池用負極に関する。

20

(2) また、本発明は、黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度が $1.50 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ である前記(1)

25 記載のリチウム二次電池用負極に関する。

(3) また、本発明は、黒鉛粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、結晶のC軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が500オングス

トローム以上である前記（１）又は（２）記載のリチウム二次電池用負極に関する。

（４）また、本発明は、前記（１）～（３）いずれか記載の本発明のリチウム二次電池用負極とリチウム化合物を含む正極とを有してなるリチウム二次電池に関する。

（５）さらに、本発明は、リチウム化合物が少なくともNiを含んでなる前記（４）記載のリチウム二次電池に関する。

#### 図面の簡単な説明

第１図は、本発明のリチウム二次電池の一例を示す一部断面正面概略図である。

第２図は、本発明の実施例で、充放電容量及び放電容量維持率の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

（符号の説明）

- |    |    |          |    |       |
|----|----|----------|----|-------|
| 15 | 1  | 正極       | 2  | 負極    |
|    | 3  | セパレータ    | 4  | 正極タブ  |
|    | 5  | 負極タブ     | 6  | 正極蓋   |
|    | 7  | 電池缶      | 8  | ガスケット |
|    | 9  | ガラスセル    | 10 | 電解液   |
| 20 | 11 | 試料電極（負極） | 12 | セパレータ |
|    | 13 | 対極（正極）   | 14 | 参照極   |

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体上に黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有するリチウム二次電池用負極であって、黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層のX線回折で測定される回折強度比（００２）／（１１０）が

5 0 0 以下であることを特徴とする。前記回折強度比  $(002) / (110)$  は、好ましくは  $10 \sim 500$ 、より好ましくは  $10 \sim 400$ 、さらに好ましくは  $10 \sim 300$ 、特に好ましくは  $50 \sim 200$  の範囲とされる。回折強度比  $(002) / (110)$  が  
5  $500$  を超えると、作製するリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下する。

ここで、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物層の回折強度比  $(002) / (110)$  は、Cu K $\alpha$  線を X 線源とする X 線回折により、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物層の表面を測定し、  
10 回折角  $2\theta = 26 \sim 27$  度付近に検出される  $(002)$  面回折ピークと、回折角  $2\theta = 70 \sim 80$  度付近に検出される  $(110)$  面回折ピークとの強度から下記 (1) 式により求めることができる。

(002) 面回折ピーク強度 / (110) 面回折ピーク強度  
15  $\dots\dots\dots$  (1) 式

なお、回折強度比  $(002) / (110)$  を  $500$  以下とすることは、例えば、黒鉛粒子の粒径、負極を作製する際のプレス圧力、黒鉛粒子の原料の熱膨張率等を適宜調整することにより可能である。また、黒鉛粒子内部の細孔数を適宜調整すること等によ  
20 り、負極を作製する際の粒子の形状変化や破壊等を抑えることによっても調整可能である。

本発明のリチウム二次電池用負極において、集電体上の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度が  $1.50 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$  であることが好ましい。前記密度は、 $1.55 \sim 1.90 \text{ g/cm}^3$  がより好ましく、 $1.60 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$  がさらに好ましく、 $1.65 \sim 1.80 \text{ g/cm}^3$  が特に好ましい。  
25

本発明の負極における集電体上の黒鉛粒子及び有機系結着剤

を含んでなる混合物層の密度を高くすることにより、この負極を用いて得られるリチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度を大きくすることができる。前記黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度が  $1.50 \text{ g/cm}^3$  未満では得られるリチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度が小さくなる傾向がある。一方、前記黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度が  $1.95 \text{ g/cm}^3$  を超えると、リチウム二次電池を作製するときの電解液の注液性が悪くなる傾向があるばかりでなく、作製するリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下する傾向がある。

ここで、前記黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度は、黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の重量及び体積の測定値から算出できる。

一体化後の該黒鉛粒子及び結着剤を含んでなる混合物層の密度は、例えば、一体化成形するときの圧力やロールプレス等の装置のクリアランス等により適宜調整することができる。

本発明で用いる黒鉛粒子の結晶のC軸方向の結晶子の大きさ  $L_c(002)$  は  $500$  オングストローム以上が好ましく、 $800$  オングストローム以上がより好ましく、 $1000 \sim 10000$  オングストロームであることが特に好ましい。C軸方向の結晶子の大きさ  $L_c(002)$  が  $500$  オングストローム未満では放電容量が小さくなる傾向がある。

また、黒鉛粒子の結晶の層間距離  $d(002)$  は  $3.38$  オングストローム以下が好ましく、 $3.37$  オングストローム以下であることがより好ましく、 $3.36$  オングストローム以下であることがさらに好ましい。また、完全な黒鉛構造に近い方が好ましい。結晶の層間距離  $d(002)$  が  $3.38$  オングストロームを

超えると放電容量が低下する傾向がある。前記  $L_c$  (0 0 2) 及び  $d$  (0 0 2) は X 線広角回折において測定できる。

また、本発明のリチウム二次電池用負極に用いる黒鉛粒子は、負極の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物層の X 線回折で測定される回折強度比 (0 0 2) / (1 1 0) を 5 0 0 以下に設定できるものであればよく、例えば鱗状黒鉛、球状黒鉛、鱗状黒鉛を機械的処理により粒子形状を改質した黒鉛や、複数の材料を混合して用いることもできるが、扁平状の一次粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた二次粒子の黒鉛粒子を用いることが好ましい。これらは、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用される。

本発明において扁平状の粒子とは長軸と短軸を有する形状のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろうことなく集合又は結合し、黒鉛粒子を形成している状態をいう。

この結合とは互いの粒子が、例えばピッチ、タール等のバインダを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはでないが、その形状等に起因して、負極を作製する過程においてもその集合体としても形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。

また、本発明で使用する黒鉛粒子は、アスペクト比が 5 以下であることが好ましく、1.2 ～ 5 であればより好ましく、1.2



～ 3 であればさらに好ましく、1. 3 ～ 2. 5 であれば特に好ましい。アスペクト比が 5 以下の黒鉛粒子は、複数の一次粒子を集合又は結合させた二次粒子としてのものでもよく、また、1 つの粒子を機械的な力を加えアスペクト比が 5 以下となるように形状を変えたものでもよく、さらに、これらを組合わせて作製したものでもよい。

このアスペクト比が 5 を超えると、負極の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の X 線回折で測定される回折強度比  $(002) / (110)$  が大きくなりやすくなる傾向があり、その結果、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下する傾向がある。一方、このアスペクト比が 1. 2 未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、作製する負極の導電性が低下する傾向がある。

なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さを A、短軸方向の長さを B としたとき、 $A / B$  で表される。本発明におけるアスペクト比は、電子顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、その黒鉛粒子を任意に 10 個選択し、電子顕微鏡の観察角度を変えながら  $A / B$  を測定し、その平均値をとったものである。なお、黒鉛粒子が、例えば鱗片状、板状、ブロック状等のように厚さ方向を有する場合には、厚さを短軸方向の長さ B とする。

本発明において使用する黒鉛粒子は、負極を作製する過程において、その黒鉛粒子の形状変化や破壊等の少ない、機械的な処理に耐えるものが好ましい。黒鉛粒子の形状変化や破壊等が起これば、比表面積の増大や電極上への黒鉛粒子の配向に起因して、負極の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の X 線回折で測定される回折強度比  $(002) / (110)$  が大きくなりやすくなる傾向があり、その結果、得られるリチウム二次電池の

充放電効率、熱安定性、急速充放電特性及びサイクル特性が低下する傾向がある。

黒鉛粒子が複数の粒子の集合体又は結合体として存在している場合において、黒鉛粒子の一次粒子とは、例えば走査型電子顕微鏡（SEM）等により観察した際に認められる粒子単位をいう。  
5 また、二次粒子とは、この一次粒子が集合又は結合している塊をいう。

1つの二次粒子において、扁平状の一次粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましく、5個以上であればより好ましい。個々の扁平状の一次粒子の大きさとしては、粒径で1～100 $\mu$ mの粒子を含むことが好ましく、5～80 $\mu$ m  
10 であればより好ましく、5～50 $\mu$ mであればさらに好ましく、これらが集合又は結合した二次粒子の平均粒径の2/3以下であることが好ましい。また、個々の扁平状の一次粒子のアスペクト比は100以下が好ましく、50以下がより好ましく、20以下がさらに好ましい。前記一次粒子のアスペクト比の好ましい下限としては1.2であり、球状でないことが好ましい。  
15

さらに、二次粒子の比表面積が8 m<sup>2</sup>/g以下のものが好ましく、より好ましくは5 m<sup>2</sup>/g以下である。黒鉛粒子として二次粒子の比表面積が8 m<sup>2</sup>/g以下のものを負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができ、また、第一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が、8 m<sup>2</sup>/gを超えると、得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向  
20 があり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの結着剤が必要になる傾向がある。得られるリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性等がさらに良好な点から、比表面  
25

積は、 $1.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。比表面積の測定は、例えば、窒素ガス吸着によるBET法により行うことができる。

本発明のリチウム二次電池用負極の製造法は特に制限はないが、例えば、少なくとも黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダを混合し、粉碎した後、該粉碎物と黒鉛化触媒1～50重量%を混合し、焼成して黒鉛粒子を得、ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化することで作製できる。

黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であることがこのましい。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。骨材として使用するコークスとしては、熱膨張係数が $0.9 \times 10^{-6} \sim 7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ が好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 6.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であればより好ましく、 $1.2 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であればさらに好ましく、 $2.0 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であれば特に好ましい。熱膨張係数が、 $0.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 未満では、作製するリチウム二次電池用負極の集電体上の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層のX線回折で測定される回折強度比 $(002)/(110)$ が大きくなる傾向がある。また、熱膨張係数が、 $7.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を超えると、作製するリチウム二次電池の充放電容量が低下する傾向がある。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが、粉末状であることが好ましい。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましく、平均粒径で $1 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましく、

1 ~ 50  $\mu\text{m}$ であればさらに好ましく、5 ~ 50  $\mu\text{m}$ であれば特に好ましい。また、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛のアスペクト比は、1.2 ~ 500が好ましく、1.5 ~ 300の範囲であればより好ましく、1.5 ~ 100の範囲であればさらに好ましく、2 ~ 50の範囲であれば特に好ましい。ここでアスペクト比測定は、前記と同様の方法で行う。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛のアスペクト比が500を超えると、負極の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が大きくなる傾向があり、1.2未満では黒鉛粒子重量当りの放電容量が小さくなる傾向がある。

バインダとしては、例えば、タール、ピッチ、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、5 ~ 80重量%添加することが好ましく、10 ~ 80重量%添加することがより好ましく、20 ~ 80重量%添加することがさらに好ましく、30 ~ 80重量%添加することが特に好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎたりすると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易い傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、例えばニーダー等を用いて行うことができる。また、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、50 ~ 300℃が好ましく、熱硬化性樹脂の場合は20 ~ 180℃が好ましい。

次に上記混合物を粉碎し、該粉碎物と黒鉛化触媒とを混合する。該粉碎物の粒径は1 ~ 100  $\mu\text{m}$ が好ましく、5 ~ 80  $\mu\text{m}$ であればより好ましく、5 ~ 50  $\mu\text{m}$ であればさらに好ましく、10 ~ 30  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

該粉碎物の粒径が  $100\text{ }\mu\text{m}$  を超えると得られる黒鉛粒子の比表面積が大きくなる傾向があり、 $1\text{ }\mu\text{m}$  未満では得られる負極の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の  $(002)/(110)$  比が大きくなる傾向がある。また、該粉碎物の揮発分は  $0.5\sim 50$  重量%であることが好ましく、 $1\sim 30$  重量%であればより好ましく、 $5\sim 20$  重量%であればさらに好ましい。揮発分は、例えば、該粉碎物を  $800^{\circ}\text{C}$  で  $10$  分間加熱した時の重量減少値から求めることができる。該粉碎物と混合する黒鉛化触媒としては、黒鉛化触媒としての機能があるものであれば特に制限はないが、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、ホウ素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、鉄又はケイ素の化合物が好ましい。また化合物の化学構造としては炭化物が好ましい。これらの黒鉛化触媒の添加量は、黒鉛化触媒と混合する粉碎物と黒鉛化触媒の総量を  $100$  重量%としたとき、 $1\sim 50$  重量%が好ましく、 $5\sim 30$  重量%であればより好ましく、 $7\sim 20$  重量%であればさらに好ましい。黒鉛化触媒の量が  $1$  重量%未満であると作製する黒鉛粒子の結晶の発達が悪くなるばかりでなく、比表面積が大きくなる傾向がある。また、 $50$  重量%を超えると作製する黒鉛粒子に黒鉛化触媒が残存しやすくなる。使用する黒鉛化触媒は粉末状が好ましく、平均粒径が  $0.1\sim 200\text{ }\mu\text{m}$  の粉末状が好ましく、 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  であればより好ましく、 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$  であれば特に好ましい。

次に上記混合物を焼成し、黒鉛化処理を行うが、焼成を行う前に、前記粉碎物と黒鉛化触媒の混合物をプレス等により所定形状に成形してから、焼成してもよい。この場合の成形圧力は  $1\sim 300\text{ MPa}$  程度が好ましい。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴン雰囲気

気中、真空中、自己揮発性雰囲気中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることがより好ましく、2700℃以上であればさらに好ましく、2800～3200℃であることが特に好ましい。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があるとともに添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子中に多く残存すると、黒鉛粒子重量当りの放電容量が低下する傾向がある。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華する傾向がある。焼成を、プレス等により所定形状に成形した成形物で行う場合は、黒鉛化後の成形物の見掛け密度は1.65 g/cm<sup>3</sup>以下が好ましく、1.55 g/cm<sup>3</sup>以下であればより好ましく、1.50 g/cm<sup>3</sup>以下であればさらに好ましく、1.45 g/cm<sup>3</sup>以下であれば特に好ましい。また、下限としては1.00 g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましい。黒鉛化後の成形物の見掛け密度が1.65 g/cm<sup>3</sup>を超えると作製する黒鉛粒子の比表面積が大きくなる傾向がある。また、黒鉛化後の成形物の見掛け密度が1.00 g/cm<sup>3</sup>未満であると、得られる負極の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の(002)/(110)比が大きくなる傾向があるばかりでなく、黒鉛化後の成形物の取扱性が低下する傾向がある。さらに、黒鉛化時の炉詰め重量が少なくなり黒鉛化処理効率が悪くなる傾向がある。なお、黒鉛化後の成形物の見掛け密度は、黒鉛化後の成形物の重量及び体積の測定値から算出できる。この黒鉛化後の成形物の見掛け密度は、例えば、前記黒鉛化触媒と混合する粉碎物の粒径及び、プレス等により所定形状に成形するときの圧力等を適宜調整することにより変更することができる。

次いで、粉碎し、粒度を調整して負極を形成する黒鉛粒子とする。粉碎方法としては、特に制限はなく、例えば、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃粉碎方式等が挙げられる。粉碎後の黒鉛粒子の平均粒径は、1～100 $\mu$ mが好ましく、5～50 $\mu$ mがより好ましく、10～30 $\mu$ mが特に好ましい。平均粒径が100 $\mu$ mを超えると、作製する負極の表面に凹凸ができやすくなり、その結果作製するリチウム二次電池がミクロ短絡しやすくなりサイクル特性が低下する傾向がある。

なお、本発明において平均粒径は、例えば、レーザー回折式粒度分布計により測定することができる。

得られた前記黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤と混練して混合物を作製し、粘度を適宜調整した後、集電体に塗布し、乾燥した後、該集電体と加圧、一体化して負極とされる。

前記負極は、本発明の効果を阻害しない範囲で集電体と黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層との間に、両者を接合させるような層等が存在してもよい。

有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

前記イオン伝導率の大きな高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。

黒鉛粒子と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粒子100重量部に対して、有機系結着剤を0.5～20重量部用いることが好

ましい。

溶剤としては、特に制限はなく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、水等が挙げられる。溶剤として水を使用する場合は、増粘剤を併用することが好ましい。溶剤の量は特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、混合物100重量部に対して、30～70重量部用いられることが好ましい。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化しても良い。この一体化する際の圧力は1～200MPa程度が好ましい。

このようにして得られた負極は、リチウム二次電池に用いられる。本発明のリチウム二次電池は、リチウム化合物を含む正極と前記本発明の負極を有してなるもので、例えば、正極と負極をセパレータを介して対向して配置し、かつ電解液を注入することにより得ることができ、これは従来の負極を使用したりチウム二次電池に比較して、高容量でサイクル特性、急速充放電特性に優れる。

本発明におけるリチウム二次電池の正極はリチウム化合物を含むが、その材料に特に制限はなく、例えば $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を単独又は混合して使用することができる。また、Co、Ni、Mn等の元素の一部を異種元素に置換したりチウム化合物を使用することも可能である。本発明において作製するリチウム二次電池のエネルギー密度の点で、少なくともCoを含むリチウム化合物が好ましく、Niを含むリチウム化



合物であればより好ましい。さらに本発明になるリチウム二次電池に使用する正極には、少なくともC o及びN iを含むことが特に好ましい。C o及びN iを含む正極は、L i N i O<sub>2</sub>、L i C o O<sub>2</sub>を混合したものでも良く、N i元素及び／又はC o元素を置換したりリチウム化合物でもよい。通常N iを含むリチウム化合物を正極に使用したりリチウム二次電池は、放電電圧が低下する問題が生じるが、前記正極と、本発明になる負極を組合わせて作製したりリチウム二次電池は、放電電圧の低下を抑制し且つエネルギー密度を向上させることができるので好ましい。

リチウム二次電池は、正極及び負極とともに、通常、リチウム化合物を含む電解液を含む。電解液としては、例えば、L i C l O<sub>4</sub>、L i P F<sub>6</sub>、L i A s F<sub>6</sub>、L i B F<sub>4</sub>、L i S O<sub>3</sub> C F<sub>3</sub>、C H<sub>3</sub> S O<sub>3</sub> L i、C F<sub>3</sub> S O<sub>3</sub> L i等のリチウム塩を、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、プロピロニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン等の非水系溶剤に溶かしたいわゆる有機電解液や、固体若しくはゲル状のいわゆるポリマー電解質を使用することができる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

また、電解液には、リチウム二次電池の初回充電時に分解反応を示す添加剤を少量添加することが好ましい。添加剤としては例えば、ビニレンカーボネート、ビフェニール、プロパンスルトン等があげられ、添加量としては0.01～5重量％が好ましい。

セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。作製す

るリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性の点で、体積空隙率が80%以上の微孔フィルムが好ましい。また、厚みとしては、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ が特に好ましい。厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満であると作製するリチウム二次電池の熱安定性が低下する傾向があり、 $40 \mu\text{m}$ を超えると、エネルギー密度、急速充放電特性が低下する傾向がある。なお、作製するリチウム二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

第1図に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面の概略図を示す。第1図に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2とがポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ねあわせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶（正極缶）7へ固定されている。

## 実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

### 実施例 1

平均粒径 $10 \mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部と、コールタールピッチ30重量部を $230^\circ\text{C}$ で2時間混合した。次いで、この混合物を平均粒径 $25 \mu\text{m}$ に粉碎した後、該粉碎物80重量部と平均粒径 $25 \mu\text{m}$ の炭化珪素20重量部をブレンダーで混合し、該混合物を金型に入れ、 $100 \text{ MPa}$ でプレス成形し、直方体に成形した。この成形体を窒素雰囲気中で $1000^\circ\text{C}$ で熱処理した後、さらに窒素雰囲気中で $3000^\circ\text{C}$ で熱処理し、黒鉛成形体を得た。

さらにこの黒鉛成形体を粉砕して黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子から、以下の測定を行った。(1) レーザー回折式粒度分布計による平均粒径、(2) B E T 法による比表面積、(3) アスペクト比 (10 個分の平均値)、(4) X 線広角回折による結晶の層間距離  $d(002)$  及び (5) 結晶の C 軸方向の結晶子サイズ  $L_c(002)$ 。これらの測定値を表 1 に示す。

平均粒径は、レーザー回折式粒度分布計 (株式会社島津製作所 製品名 S A L D - 3 0 0 0) を用い、50 % D での粒子径を平均粒径とした。層間距離  $d(002)$  は X 線回折装置を用い、Cu - K  $\alpha$  線を Ni フィルターで単色化し、高純度シリコンを標準物質として測定した。比表面積は、m i c r o m e r i t i c s 社 製品名 A S A P 2 0 1 0 を用い、液体窒素温度での窒素吸着を多点法で測定、B E T 法に従って算出した。

次いで、得られた黒鉛粒子 90 重量 % に、N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解した有機系結着剤ポリフッ化ビニリデン (P V D F) を固形分で 10 重量 % 加えて混練して黒鉛ペーストを作製した。この黒鉛ペーストを厚さが  $10 \mu m$  の圧延銅箔に塗布し、さらに、 $120^\circ C$  で乾燥して N - メチル - 2 - ピロリドンを除去し、垂直プレスで  $10 MPa$  で圧縮して試料電極 (負極) を得た。この試料電極 (負極) の、(6) 黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を測定したところ、 $1.20 g / cm^3$  であり、厚さは  $96 \mu m$  であった。X 線回折装置により、得られた試験電極 (負極) の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物層の  $(002)$  及び  $(110)$  回折ピークを測定し各ピークトップ強度から、(7)  $(002) / (110)$  強度比を測定した。その結果を表 1 に併記する。なお、(4)、(5) 及び (7) の X 線回折において、X 線源 : Cu K  $\alpha$  線 /  $40 KV$  /  $20 mA$ 、ステップ幅  $0.02^\circ$  とした。

作製した試料電極（負極）を  $2 \text{ cm}^2$  の大きさに打ち抜き、3  
端子法による定電流充放電を行い、下記のように充放電容量及び  
放電容量維持率の測定を行った。第2図に、本測定に用いたリチ  
ウム二次電池の概略図を示す。試料電極（負極）の評価は、第2  
5 図に示すようにビーカ型ガラスセル9に電解液10としてLi  
PF<sub>6</sub>をエチレンカーボネート（EC）及びメチルエチルカーボ  
ネート（MEC）（ECとMECは体積比で1：2）の混合溶媒  
に1モル／リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試  
料電極（負極）11、セパレータ12及び対極（正極）13を積  
10 層して配置し、さらに参照極14を上部から吊るしてモデル電池  
を作製した。なお、対極（正極）13及び参照極14には金属リ  
チウムを使用し、セパレータ12にはポリエチレン微孔膜を使用  
した。得られたモデル電池を用いて試料電極（負極）11と対極  
（正極）13の間に、試料電極（負極）の面積に対して、0.2  
15 mA／ $\text{cm}^2$ の定電流で0V（V vs. Li／Li<sup>+</sup>）まで充電し、  
0.2 mA／ $\text{cm}^2$ の定電流で1V（V vs. Li／Li<sup>+</sup>）まで  
放電する試験を行い、（8）単位体積当りの放電容量を測定した。

さらに同様の方法で100サイクル充放電を繰り返し、（9）  
第一サイクル目の放電容量を100とした時の放電容量維持率  
20 を測定した。

また、0.2 mA／ $\text{cm}^2$ の定電流で0V（V vs. Li／Li<sup>+</sup>）  
まで充電し、6.0 mA／ $\text{cm}^2$ の定電流で1V（V vs. Li  
／Li<sup>+</sup>）まで放電する試験を行い、（10）0.2 mA／ $\text{cm}$   
25  $^2$ の定電流で放電した時の放電容量を100とした時の放電容量  
維持率を測定した。

各測定結果を表1に併記する。

実施例 2

垂直プレスの圧力を 1 0 M P a の代わりに 2 3 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 4 5 g / c m <sup>3</sup> にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と同様の方法で、( 0 0 2 ) / ( 1 1 0 ) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m <sup>2</sup> 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 実施例 3

垂直プレスの圧力を 3 1 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 5 5 g / c m <sup>3</sup> にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と同様の方法で、( 0 0 2 ) / ( 1 1 0 ) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m <sup>2</sup> 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 実施例 4

垂直プレスの圧力を 5 0 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 6 5 g / c m <sup>3</sup> にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と同様の方法で、( 0 0 2 ) / ( 1 1 0 ) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m <sup>2</sup> 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 実施例 5

垂直プレスの圧力を 8 5 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 7 5 g / c m <sup>3</sup> にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と

同様の方法で、(0 0 2) / (1 1 0) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m <sup>2</sup> 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 5 実施例 6

垂直プレス of 圧力を 1 4 3 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 8 5 g / c m <sup>3</sup> にした以外は、実施例 1 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と同様の方法で、(0 0 2) / (1 1 0) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m <sup>2</sup> 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 実施例 7

中国産天然黒鉛をジェットミルで粉碎して、鱗片状天然黒鉛粒子を作製した。

該黒鉛粒子の平均粒径、比表面積、アスペクト比、d (0 0 2)、L c (0 0 2) 測定結果を表 1 に併記する。該黒鉛粒子を用いて、垂直プレス of 圧力を 2 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 0 0 g / c m <sup>3</sup> にした以外は実施例 1 と同様の方法で試験電極（負極）を作製した。実施例 1 と同様の方法で、(0 0 2) / (1 1 0) 強度比、単位体積当りの放電容量、1 0 0 サイクル後の放電容量維持率、放電電流 6 . 0 m A / c m <sup>2</sup> 時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 25 比較例 1

垂直プレス of 圧力を 2 7 M P a とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を 1 . 5 0 g / c m <sup>3</sup> にした以外は、

実施例 7 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と同様の方法で、 $(002) / (110)$  強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流  $6.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$  時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

#### 比較例 2

垂直プレス of 圧力を  $42 \text{ MPa}$  とすることにより黒鉛粒子と P V D F の混合物層の密度を  $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$  にした以外は、実施例 7 と同様の方法で試験電極（負極）を作製し、実施例 1 と同様の方法で、 $(002) / (110)$  強度比、単位体積当りの放電容量、100 サイクル後の放電容量維持率、放電電流  $6.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$  時の放電容量維持率を測定した。測定結果を表 1 に併記する。

(表 1)

	黒鉛 種類	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表 面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	アスペ クト比	d(002) (Å)	$L_c(002)$ (Å)	電極 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	X線回折 強度比 (002)/ (110)	単位体積 当りの 放電容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^3$ )	100 サイク ル後放電容 量維持率 (%)	6.0mA/ $\text{cm}^2$ 放電時の放 電容量維持 率(%)
実施例 1	人造 黒鉛	25	2.9	1.3	3.359	1000 以上	1.20	98	426	95	96
実施例 2							1.45	126	516	94	93
実施例 3							1.55	138	544	93	88
実施例 4							1.65	170	574	89	85
実施例 5							1.75	188	593	82	83
実施例 6							1.83	198	604	78	80
実施例 7	天然 黒鉛	26	8.6	15	3.355	1000 以上	1.00	205	361	91	92
比較例 1							1.50	680	483	65	70
比較例 2							1.65	835	497	50	43

表 1 に示されるように、本発明のリチウム二次電池用負極は、高容量で、サイクル特性及び急速放電特性に優れ、リチウム二次電池に用いて好適であることが示された。



### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、サイクル特性、急速放電特性に優れたリチウム二次電池用負極が得られ、高容量のリチウム二次電池に用いて

5 好適である。

## 請 求 の 範 囲

1. 集電体上に黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有するリチウム二次電池用負極であって、該混合物層のX線回折で測定される回折強度比  $(002) / (110)$  が500以下であるリチウム二次電池用負極。
2. 黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度が  $1.5 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$  である請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用負極。
- 10 3. 黒鉛粒子の平均粒径が  $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、結晶のC軸方向の結晶子サイズ  $L_c(002)$  が500オングストローム以上である請求の範囲第1項または第2項記載のリチウム二次電池用負極。
4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか記載のリチウム二次電池用負極とリチウム化合物を含む正極とを有してなるリチウム
- 15 二次電池。
5. リチウム化合物が少なくともNiを含んでなる請求の範囲第4項記載のリチウム二次電池。

## 補正書の請求の範囲

[2004年4月30日(30.04.04)国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲

1は補正された;出願当初の請求の範囲3-5は取り下げられた;

新しい請求の範囲6-14が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

1. (補正後) 集電体上に平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、結晶のC軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が $500$ オングストローム以上、比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アスペクト比が $5$ 以下の黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有するリチウム二次電池用負極であって、該混合物層のX線回折で測定される回折強度比 $(002)/(110)$ が $500$ 以下であるリチウム二次電池用負極。
2. 黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層の密度が $1.5 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ である請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用負極。
3. (削除)
4. (削除)
5. (削除)
6. (追加) 黒鉛粒子が、扁平状の一次粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた二次粒子であり、個々の扁平状の一次粒子は、大きさが $1 \sim 100 \mu\text{m}$ で且つアスペクト比が $100$ 以下である請求の範囲第1項又は第2項記載のリチウム二次電池用負極。
7. (追加) 黒鉛粒子が機械的处理により粒子形状を改質したものである請求の範囲第1項又は第2項記載のリチウム二次電池用負極。
8. (追加) 請求の範囲第1項、第2項、第6項のいずれか記載のリチウム二次電池用負極を製造する製造方法であって、平均粒径が $1 \sim 80 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が $1.2 \sim 500$ である黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と、黒鉛化可能なバインダを混合し、粉碎し

た後、該粉碎物と黒鉛化触媒 1 ～ 50 重量 % を混合し、焼成して黒鉛粒子を得、ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化するリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 5 9. (追加) 黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有し、該混合物層の X 線回折で測定される回折強度比 (002) / (110) が 500 以下であるリチウム二次電池用負極に使用される黒鉛粒子であって、平均粒径が 1 ～ 100  $\mu\text{m}$ 、結晶の C 軸方向の結晶子サイズ  $L_c$  (002) が 500 オングストローム
- 10 以上、比表面積が 8  $\text{m}^2/\text{g}$  以下、アスペクト比が 5 以下であり、扁平状の一次粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた二次粒子であり、個々の扁平状の一次粒子は大きさが 1 ～ 100  $\mu\text{m}$  で且つアスペクト比が 100 以下である黒鉛粒子。
- 15 10. (追加) 黒鉛粒子及び有機系結着剤を含んでなる混合物層を有し、該混合物層は、密度が 1.5 ～ 1.95  $\text{g}/\text{cm}^3$  で、X 線回折で測定される回折強度比 (002) / (110) が 500 以下であるリチウム二次電池用負極に使用される黒鉛粒子であって、平均粒径が 1 ～ 100  $\mu\text{m}$ 、結晶の C 軸方向の結晶子サ
- 20 イズ  $L_c$  (002) が 500 オングストローム以上、比表面積が 8  $\text{m}^2/\text{g}$  以下、アスペクト比が 5 以下であり、扁平状の一次粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた二次粒子であり、個々の扁平状の一次粒子は大きさが 1 ～ 100  $\mu\text{m}$  で且つアスペクト比が 100 以下である黒鉛粒子。
- 25 11. (追加) 請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 6 項、第 7 項いずれか一項記載のリチウム二次電池用負極と、リチウム化合物を含む正極とを有してなるリチウム二次電池。

1 2 . (追加) 請求の範囲第 8 項記載の製造方法で作製されたり  
チウム二次電池用負極と、リチウム化合物を含む正極とを有して  
なるリチウム二次電池。

1 3 . (追加) 請求の範囲第 9 項又は第 1 0 項記載の黒鉛粒子を  
5 使用してなるリチウム二次電池用負極と、リチウム化合物を含む  
正極とを有してなるリチウム二次電池。

1 4 . (追加) リチウム化合物が少なくとも N i を含んでなる請  
求の範囲第 1 1 項～第 1 3 項いずれか一項記載のリチウム二次  
電池。

## 条約第19条(1)に基く説明書

請求の範囲第1項は、リチウム二次電池用負極に用いられる黒鉛粒子は、平均粒径が1～100 $\mu\text{m}$ 、結晶のC軸方向の結晶子サイズ $L_c(002)$ が500オングストローム以上、比表面積が8 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、アスペクト比が5以下であることを明確にした。

請求の範囲第8項は、リチウム二次電池用負極の製造方法において、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の、アスペクト比が1.2～500であることを明確にした。

請求の範囲第9項及び第10項は、黒鉛粒子が複数の一次粒子を集合又は結合させた二次粒子であって、個々の一次粒子のアスペクト比が100以下であることを明確にした。

文献1～5には、黒鉛粒子及び有機系結着剤を混合した負極の密度を、本願発明と同等の範囲に調整することが記載されている。

本発明は、上記のような黒鉛粒子を含む混合物層のX線回折で測定される回折強度比(002)/(110)が500以下であることにより、サイクル特性、急速放電特性に優れたリチウム二次電池用負極が得られるという効果を得たものである。

1/1

FIG. 1

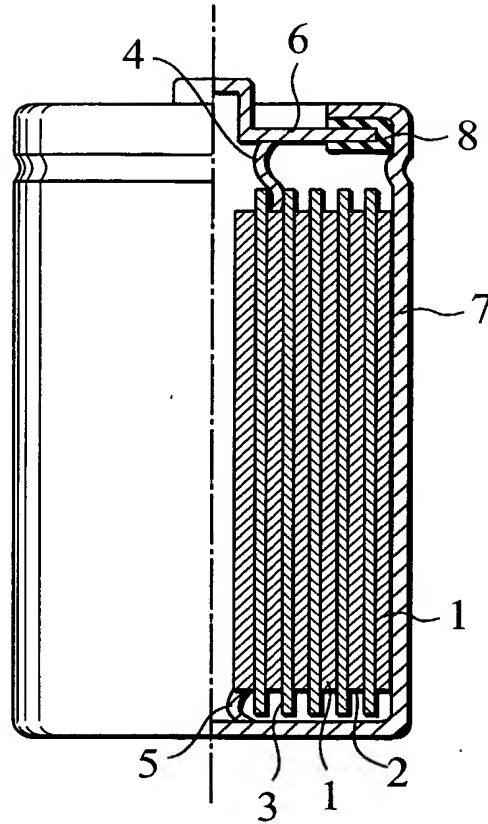
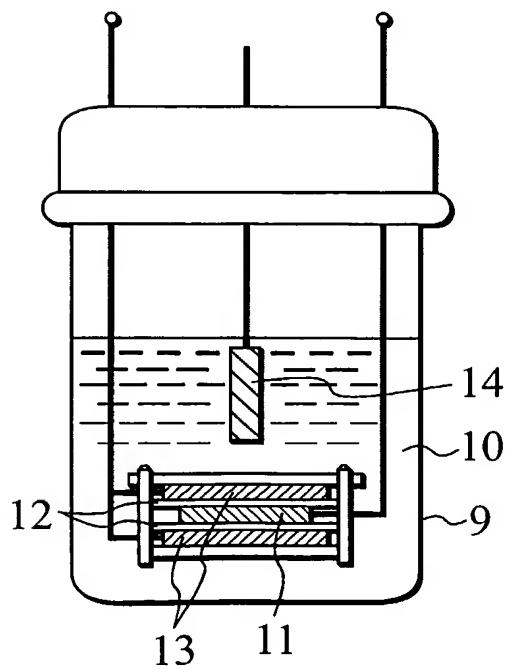


FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000301

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M10/40, H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M10/40, H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-197182 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 11 July, 2003 (11.07.03), Claims 1 to 7 (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 2002-175807 A (GS Merukotekku Kabushiki Kaisha), 21 June, 2002 (21.06.02), Claim 1; Par. Nos. [0033] to [0034] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X	JP 11-217266 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0024] to [0025] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 February, 2004 (13.02.04)

Date of mailing of the international search report  
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000301

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-236808 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0026] to [0029] & WO 98/6679 A1 & EP 1220349 A1 & EP 918040 A1	1-5
X	JP 5-290833 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 November, 1993 (05.11.93), Par. Nos. [0018] to [0030] & US 5344724 A	1-5
A	JP 2002-222648 A (Toshiba Corp.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claim 1 (Family: none)	5
A	JP 11-288716 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claim 1 (Family: none)	5
A	JP 2000-26479 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 22 September, 2000 (22.09.00), Claim 1 (Family: none)	5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M10/40, H01M4/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M10/40, H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-197182 A (三星エスディアイ株式会社), 2003. 07. 11, 請求項 1-7 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 2002-175807 A (ジーエス・メルコテック株式会社), 2002. 06. 21, 請求項 1, 【0033】-【0034】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X	JP 11-217266 A (日立化成工業株式会社), 1999. 08. 10, 請求項 1-10, 【0024】-【0025】 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-236808 A (日立化成工業株式会社) , 1998. 09. 08, 請求項 1 - 1 1, 【0026】 - 【0029】 & WO 98/6679 A1 & EP 1220349 A1 & EP 918040 A1	1-5
X	JP 5-290833 A (松下電器産業株式会社) , 1993. 11. 05, 【0018】 - 【0030】 & US 5344724 A	1-5
A	JP 2002-222648 A (株式会社東芝) , 2002. 08. 09, 請求項 1 (ファミリーなし)	5
A	JP 11-288716 A (日立マクセル株式会社) , 1999. 10. 19, 請求項 1 (ファミリーなし)	5
A	JP 2000-260479 A (株式会社豊田中央研究所) , 2000. 09. 22, 請求項 1 (ファミリーなし)	5